Untersuchungen zur Frage der chinoiden Formulierung von Farbstoffen an Hand der Synthese der Isocyanine über die beiden isomeren Basen

[Chinolyl-4]-[methyl-1'-(dihydro-1'-2'-chinolyden)-2']-methan
und
[Chinolyl-2]-[methyl-1'-(dihydro-1'-4'-chinolyden)-4']-methan.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät
Der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen.

Vorgelegt von

Hermann Dürr

aus Fürth i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. November 1926.

Buchdruckerei J. Bollmann, Zirndorf
1929

29:176

Untersuchungen zur Frage der chinoiden Formulierung von Farbstoffen an Hand der Synthese der Isocyanine über die beiden isomeren Basen

[Chinolyl-4]-[methyl-1'-(dihydro-1'-2'-chinolyden)-2']-methan
und
[Chinolyl-2]-[methyl-1'-(dihydro-1'-4'-chinolyden)-4']-methan.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät
Der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen.

Vorgelegt von

Hermann Dürr

aus Fürth i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. November 1926.

Buchdruckerei J. Bollmann, Zirndorf
1929

Dekan: Prof. Dr. v. Negelein

Referent: Prof. Dr. G. Scheibe.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zusammenfassung.

I. Ueber die Darstellung von 4-Chlorchinolin
   a) Aus o. Amidoacetophenon
   b) Aus Chinolin über das 4-Cyanchinolin.

II. 2—4-Dichinolylmethan aus 4-Chlorchinolin und Chinaldin.

III. Darstellung der beiden isomeren N-Methylbasen des 2—4-Dichinolylmethans.

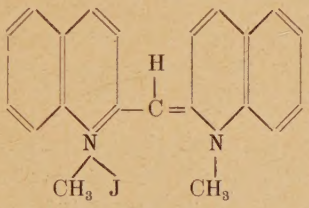
IV. Umlagerung des 2—4-Dichinolylmethans in 2—2-Dichinolylmethan.

V. Ueber den Mechanismus dieser Umlagerung und Aufklärung desselben durch Kondensation von α substituiertem 4-Chlorchinolin mit Chinaldin.

Theoretischer Teil.

Die Frage der Konstitution der Cyanine hat längere Zeit die verschiedensten Forscher beschäftigt und eine ziemlich ausgedehnte Literatur[1]) hervorgerufen. Bildungsweise, Farbigkeit und die Eigenschaft zu sensibilisieren ließen sich nicht ohne weiteres erklären.

Sehr wahrscheinlich war die von O. Fischer[2]) und C. Scheibe aufgestellte Formel des Pseudosocyanins.



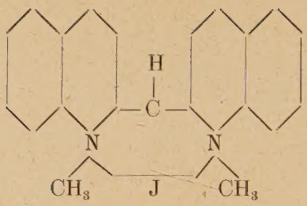
Durch die durchsichtige Synthese aus symm. Dichinolyl — 2 — methan von G. Scheibe[3]) sowie durch Untersuchungen über den Einfluß der Substitution des Zentralkohlenstoffatomes auf die Farbe wurde die obige Formel bestätigt.

Nicht zum Ausdruck kommt durch dieselbe die Alkalibeständigkeit des Pseudoisocyanins und wenn man von dieser Formel aus verallgemeinert, die Alkalibeständigkeit der Cyanine überhaupt. Da die Chinoliniumsalze mit Alkali sehr leicht Halogen abspalten, so müßte man dies auch bei Cyaninen obiger Konstitution erwarten.

Man ist deshalb versucht nach Hantzsch[4]) bei den Cyaninen, ähnlich wie für die Farbsalze der Triphenylmethanreihe konjugiert chinoide Komplexsalze anzunehmen, in welchen das Halogen nicht an den quaternären Stickstoff, sondern gleichzeitig an den ganzen Komplex gebunden ist.

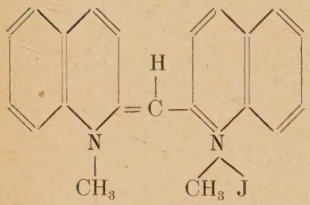
---

[1]) Becker B 24/692, C 91 I 753; Miethe u. Book B 37/2008,2821, C 1904 II 124/661; König J. f. pr. (2) 73/100, C 1906 I 763; A. Kaufmann B 44/690.
[2]) O. Fischer.
[3]) G. Scheibe B 53/2067 u. B 54/786.
[4]) Hantzsch B 52/509.



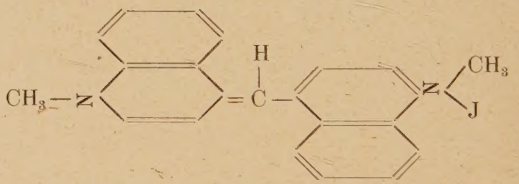
Es ist nun nicht leicht, bei symmetrisch gebauten Cyaninen darüber eine Entscheidung zu fällen. Sowohl beim

Pseudoisocyanin I



I.

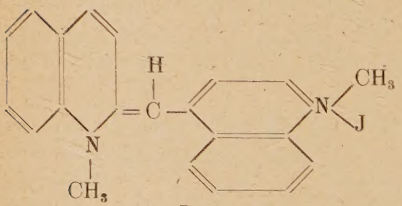
wie beim Cyanin II



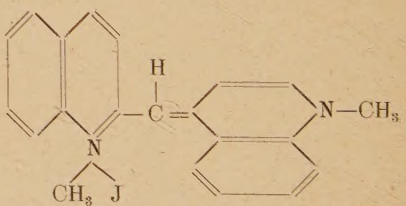
II.

haben wir, wenn wir sie nach der einfachen Strukturformel auffassen immer entweder nur ortho-chinoide oder nur para-chinnoide Bindung im Molekül anzunehmen.

Anders liegen die Verhältnisse bei Isocyanin. Hier ist das Molekül nicht symmetrisch gebaut, sondern man könnte theoretisch sehr wohl zwei verschiedene Isocyanine annehmen, von denen eines ortho-chinoid I, während das andere para-chinoid II gebunden sein könnte.

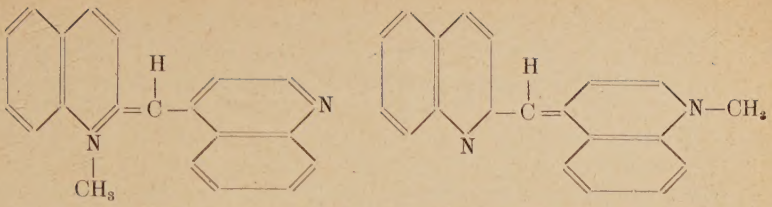


I.



II.

Da man bis jetzt bei der gewöhnlichen Darstellung aus Chinolinjodmethylat und Chinaldinjodmethylat immer nur ein Isocyanin erhielt, wurde versucht, das Isocyanin durch eine durchsichtige Synthese aus Dichinolyl 2—4-methan über die zwei theoretisch möglichen N-methylierten Basen I u. II darzustellen.



Das dem Isocyanin als Muttersubstanz zugrunde liegende 2—4-Dichinolylmethan wurde aus 4-Chlorhinolin durch Kondensation mit Chinaldin dargestellt.

Die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden 4-Chlorchinolins ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden und sehr zeitraubend. Der dabei eingeschlagene Weg stützt sich in der Hauptsache auf Angaben von A Kauffmann [5]) und Wenzel [6]).

Ausgehend von reinem Chinolin wurde an dasselbe Dimethylsulfat angelagert. Mit Cyankali behandelt gehen die quaternären Salze des Chinolins durch Umlagerung der primär gebildeten Chinoliniumcyanide in 4-Cyanchinolane über, welche sehr leicht an der Luft oxydieren.

Das 4-Cyan N-methylchinolan wurde mit Jod oxydiert, wobei unter Jodwasserstoffabspaltung 4-Cyanchinolinjodmethylat entsteht. Daraus läßt sich Jodmethyl durch Erhitzen abspalten und 4-Cyanchinolin erhalten.

Bei der Verseifung entsteht daraus das Säureamid der Chinchoninsäure, welches nun mit Brom und Alkali in Amin übergeführt wurde. Dieses wurde diazotiert und mit Salzsäure verkocht. Dabei ging das Diazoniumsalz direkt in 4-Chlorchinolin über.

Obwohl auf diesem Weg der Darstellung aus 50 g Chinolin im besten Fall 14—16 g 4-Chlorchinolin erhalten wurden, ist derselbe doch noch rationeller und billiger (26—30 %), wie die von Camps [7]) angegebene Darstellung. Camps geht von dem ziemlich schwer und in schlechter Ausbeute zugänglichen o. Amidoacetophenon aus. Durch Kondensation mit Ameisensäure geht dies in Formyl-o.-amidoacetophenon über. Dieses wird mit Natronlauge verkocht, wobei Ringschluß zum 4-Oxychinolin eintritt. Die Ausbeute wird jedoch durch die gleichzeitig stattfindende und nicht zu vermeidende Verseifung sehr verschlechtert.

Zur Oxydation des 4-Cyan N-methylchinolans bei der Darstellung von 4-Chlorchinolin sind ziemlich große Mengen Jod erforderlich. (Auf 50 g Chinolin 94 g Jod). Es wurde deshalb versucht, die Oxydation mit dem wesentlich billigeren Brom durchzuführen. Es zeigte sich, daß hierbei wohl 4-Cyan N-methylchinolan

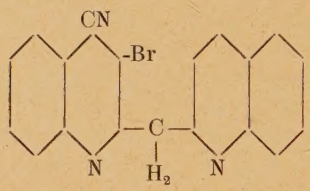
[5]) A. Kauffmann B 42/3375, B 44/2061, B 45/1805, B 51/116.
[6]) Wenzel M 15/456.
[7]) Camps B 34/2708.

oxydiert wird, daß aber gleichzeitig zwei Bromatome in den Kern eintreten.

Um die Stellung der beiden Bromatome im Kern zu ermitteln, wurde versucht, den Körper zu einem bekannten Dibromprodukt abzubauen.

Die Abspaltung von Brommethyl vollzog sich glatt.

Die 2-Stellung eines Bromatomes ließ sich durch Kondensation des Dibrom 4-cyanchinolin mit Chinaldin nachweisen. 2- und 4-Halogenchinoline haben die Eigenschaft mit Chinaldin unter Halogenwasserstoffabspaltung Dichinolyl oder Trichinolylmethanfarbstoffe zu bilden.



Es wurde nun bei dieser Kondensation ein braunrot gefärbtes Reaktionsprodukt erhalten, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von wenig Salzsäure leuchtend rot gefärbt war und verwaschen die Absorptionsbande des Pseudoisocyanins aufwies. Mit überschüssiger Salzsäure wurde die Lösung fast vollkommen entfärbt.

Da bei dem vorliegenden Dibrom 4-cyanchinolin die 4-Stellung bestimmt durch die Cyangruppe besetzt ist, kommt für die Bildung des Farbstoffes nur die 2-Stellung in Betracht. Dafür spricht auch die Bildung eines symmetrischen Dichinolyl-2-methans.

Eine Erklärung für die Substitution im Kern in der 2-Stellung gibt vielleicht die Tatsache, daß das 4-Cyan N-methylchinolan in Lösung besonders beim Erwärmen rasch oxydiert wird und hierbei 2-Chinolon entsteht. Dadurch wird natürlich diese Stellung besonders reaktionsfähig. Andererseits kann man auch annehmen, daß sich Brom an die Doppelbindung unter Bromwasserstoffabspaltung anlagert.

Durch Verseifung des 4-Cyan 2-? Bromchinolins wurde das Amid erhalten und dieses mit Brom und Alkali in 4-Aminodibromchinolin übergeführt.

Das beim Abbau des nicht mit Brom substituierten Chinoninsäureamids mit Brom und Alkali erhaltene Nebenprodukt, welches von Claus und Howitz [8]) als 3-Brom 4-aminochinolin erkannt wurde, zeigt ähnliche Eigenschaften, wie das 4-Aminodibromchinolin. Auch aus anderen Reaktionen geht hervor, daß bei 4-substituierten Chinolinen die 3-Stellung leicht mit Brom substituiert werden kann.

[8]) Claus u. Howitz J. f. pr. 50/238.

Dies zeigt auch die Bildung von 4-Amino 3-bromchinolin beim Hofmannschen Abbau des Chinoninsäureamids, obwohl hier bei gewöhnlicher Temperatur eine stark verdünnte Bromalkalilösung in Reaktion tritt.

Demnach liegt auch in unserem Falle die Vermutung sehr nahe, daß sich das zweite Bromatom in 3-Stellung befindet.

Die Diazatierung des 4-Aminodibromchinolins ging wegen der den basischen Charakter der Aminogruppe stark abschwächenden Bromatome nur in ganz konz. Schwefelsäure und auch hier nur in sehr minimaler Ausbeute. Das beim Verkochen mit Alkohol aus dem Diazokörper erhaltene weiße Produkt konnte leider wegen der zu geringen Ausbeute nicht in vollkommen einwandfreier Weise mit 2—3-Dibromchinolin identifiziert werden.

Sm. P. des gefundenen Körpers 130°.

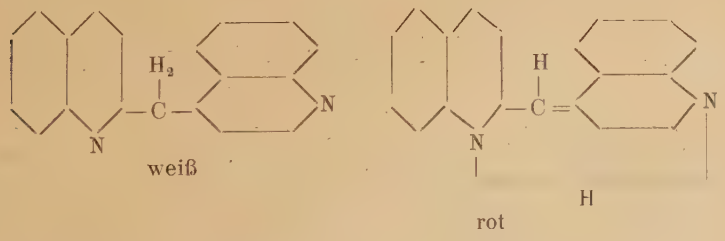
Sm. P. des 2—3-Dibromchinolins 134°.

Die Sm. P. der anderen Dibromchinoline sind alle 20—25° unterschieden.

Das durch Kondensation von 4-Chlorchinolin mit Chinaldin entstandene 2—4-Dichinolylmethan zeigt ganz analoge Eigenschaften wie das von G. Scheibe[9]) dargestellte symm. 2—2-Dichinolylmethan. Die weißen Nädelchen färben sich schon nach einigem Stehen an der Luft schwach rotviolett. Die alkoholische Lösung der Base ist schwach gelb gefärbt und zeigt im Spektroskop zwei Bande, die sich von den Banden des symm. 2—2-Dichinolylmethans nicht unterscheiden.

Mit einem Tropfen Salzsäure färbt sich die Lösung stark violett und zeigt die beiden Absorptionsbande mit einem Hauptstreifen im Orange bei 559 uu und einem Nebenstreifen, der etwas schwacher ist, bei 518 uu. Mit überschüssiger Salzsäure wird die Lösung farblos. Die Base vermag also ein rotviolettes Monochlorhydrat und ein farbloses Dichlorhydrat zu bilden. Letzteres erleidet in alkoholischer Lösung Alkoholyse.

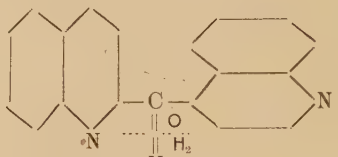
Das 2—4-Dichinolylmethan wurde nur in der weißen Form erhalten, eine rote Form scheint sehr unbeständig zu sein und konnte nicht isoliert werden.



weiß rot

[9]) G. Scheibe B 54 I/786, B 55/3157, B 56 I/137.

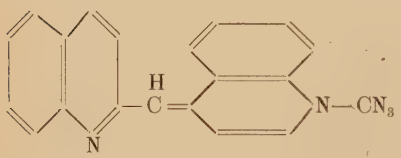
Durch Kondensation von 2—4-Dichinolylmethan mit p. Nitrosodimethylanilin und darauf folgender Verseifung gelang es, das farblose Keton darzustellen.



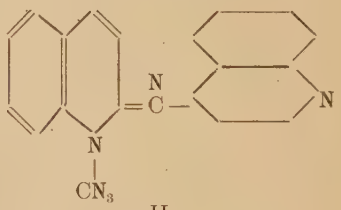
$C_6H_4N(CH_3)_2$

Es zeigte sich, daß man bei der Kondensation am zweckmäßigsten mit Pyridinlösung arbeitet, da in alkalisch alkoholischer Lösung sich 2 Mol. p. Nitrosodimethylanilin durch die reduzierende Wirkung des Alkohols, mit sich selbst kondensieren. Es entsteht dabei Tetramethylazoxybenzol.

Zur Darstellung der N-methylierten Basen I und II



I.



II.

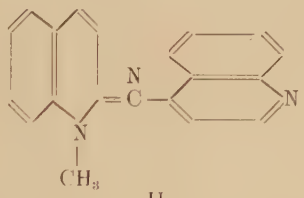
aus 2—4-Dichinolylmethan, wurde an dieses Jodmethyl angelagert und mit Alkali aus dem Anlagerungsprodukt Jodwasserstoff abgespalten. Der dabei erhaltene rote schön kristallisierende Körper vom Sm. P. 158° war im Mikroskop vollkommen einheitlich, so daß demnach auf diese Weise nur eine der beiden N-Methylbasen entstand.

Auch die Anlagerung von Dimethylsulfat an 2—4-Dichinolylmethan und die darauf folgende Abspaltung von Monomethylsulfat mit Alkali führte immer nur zu einem einheitlichen Körper, und zwar wurde auf diese Weise immer dieselbe N-Methylbase vom Sm. P. 158°, wie sie auch bei Jodmethylanlagerung entstand, erhalten.

Eine Entscheidung darüber, welche von den Formeln I oder II der gefundenen N-Methylbase zukommt, konnte erst auf dem weiter unten ausgeführten Weg erzielt werden. Die gelbe alkoholische Lösung der rotgefärbten Base zeigte keine charakteristische Absorption. Mit Salzsäure färbt sich die Lösung rotviolett und zeigt die Absorbierung des Isocyanins. Aus der Tatsache, daß

sich immer nur eine der methylierten Basen bildet, ist zu schließen, daß ein Stickstoff eine bevorzugte Stellung, wahrscheinlich infolge seiner stärker basischen Eigenschaften einnimmt. Um die andere der beiden N-Methylbasen zu erhalten, blieb nur die Möglichkeit, die Methylgruppe schon vor der Kondensation zum Dichinolylmethan an einem der in Reaktion tretenden Chinolinkerne anzulagern.

Es wurde an Stelle des Chinaldins Chinaldindimethylsulfat mit 4-Chlorchinolin kondensiert und dabei auch eine methylierte Base vom Sm. P. 97° erhalten, die sich in ihren Eigenschaften von der bereits gefundenen N-methylierten Base deutlich unterschied. Besonders auffallend ist die starke Basizität dieses Körpers. Die zuerst braunrot mit grünlichem Oberflächenglanz gefärbten Kristalle nehmen schon nach kurzem Stehen an der Luft Kohlensäure auf und färben sich dabei rotviolett. Da in diesem Fall die Methylgruppe bereits bei der Kondensation festgelegt war, kann nach der Bildungsweise nur folgende Formel II für die Base in Betracht kommen.



II.

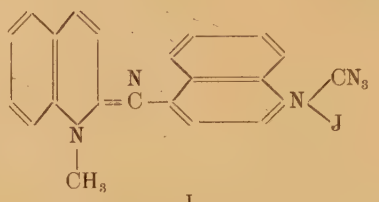
Der stark basische Charakter dieses Körpers ist auch eine Erklärung dafür, daß sich bei der Anlagerung von Jodmethyl oder Dimethylsulfat immer die isomere N-Methylbase I bildet. Jodmethyl lagert sich zuerst an den stärker basischen Stickstoff an.

Versuche, das N-methyl-chinolylen 4-chinaldin aus Lepidindimethylsulfat und 2-Chlorchinolin darzustellen, waren erfolglos, da bei der zur Kondensation erforderlichen Temperatur aus dem Lepidindimethylsulfat Dimethylsulfat wieder teilweise abgespalten wird, das sich dann an das 2-Chlorchinolin anlagert. Es ist deshalb nicht möglich, auf diese Weise die Methylgruppe an einen bestimmten Chinolinkern festzulegen.

Die beiden isomeren Basen N-methyl-chinolylen 4-chinaldin und N-methylchinolylen 2-lepidin unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr deutlich voneinander, während über jedenfalls nicht große optische Unterschiede nur die Aufnahme der Absorptionskurven näheren Aufschluß geben kann.

Die alkoholischen Lösungen beider Basen geben mit Salzsäure Rotviolettfärbung und zeigen im Spektroskop die Bande des Isocyanins, welche sich nicht voneinander unterscheiden.

An das N-methyl-chinolylen-2-lepidin wurde Jodmethyl angelagert und dabei ein in schönen Nadeln kristallisierender Körper mit starkem dunkelgrünen Oberflächenglanz erhalten. Nach dem glatten Verlauf der Reaktion ist man versucht, dem Farbstoff die Formel I

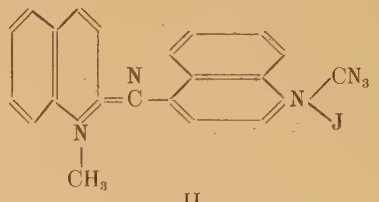


I.

entsprechend der Bildungsmöglichkeit zuzuschreiben.

Wurde nun an die isomere Base N-methyl-chinolylen 4-chinaldin ebenfalls Jodmethyl angelagert, so zeigte sich, daß die Reaktion nur durch Erhitzen im Einschlußrohr sich quantitativ durchführen läßt. Es bildet sich ein Farbstoff, der ebenfalls die Absorption des Isocyanins zeigt und mit dem oben beschriebenen als Pikrat identifiziert wurde.

Nach seiner Entstehung könnte man den auf diesem Weg erhaltenen Farbstoff die Konstitution II zugrunde legen. Demnach müßten sich aber die beiden erhaltenen Isocyanine deutlich voneinander unterscheiden und da dies nicht der Fall, kann nur eine der beiden Formeln dem Isocyanin zukommen oder ein durch eine bestimmte Formel nicht ausdrückbarer Zwischenzustand.



II

A. Kauffmann [10]) hat sich nach Untersuchungen der Spaltprodukte bei der Oxydation des Isocyanins für die Formel II entschieden.

Diese Formel vermag aber eine Reihe von Tatsachen, wie sie sich bei der Synthese des Isocyanins über zwei Wege ergeben haben, nicht zu erklären. Dazu kommt noch, daß auch die Beständigkeit des Isocyanins gegen Alkali durch diese Konstitution nicht zum Ausdruck kommt. Ueberdies ist auch kein Grund ein-

[10]) A. Kauffmann B 45/1404.

zusehen, warum gerade der dem Zentralkohlenstoff benachbarte Stickstoff eine besondere Rolle im Molekül spielen soll. Die Untersuchungen der methylierten Basen haben gerade gezeigt, daß der dem Methankohlenstoff in p. Stellung gegenüberliegende Stickstoff bedeutend stärker basisch ist, und es bleibt unverständlich, warum bei der Anlagerung von Jodmethyl an das N-methyl-chinolylen 2-lepidin ein Farbstoff der Formel II entsteht.

Es lassen sich für das Isocyanin 2 Formeln diskutieren, welche man nach Hantzsch [11]) als Echte 1 und Pseudosalze II bezeichnen kann.

$$[C_{22}H_{19}N_2]J \qquad\qquad C_{22}H_{19}N_2J$$
$$\text{I} \qquad\qquad \text{II}$$

Nach Hantzsch sind die Salze vom Typus 1 die stabileren, also normalen Salze, während die Salze vom Typus II bedeutend labiler sind, mit Alkali zersetzt werden und in der Regel stärker gefärbt sind wie die entsprechenden normalen Salze.

Nimmt man nun für das Isocyanin die Formel 1 an, so kann die Erscheinung, daß sich Jodmethyl verschieden leicht an die beiden N-Methylbasen anlagern läßt, ungezwungen auf die verschieden starke Basizität der beiden Chinolinkerne zurückgeführt werden. Auch die Alkalibeständigkeit wäre ohne weiteres verständig. Die bei der oxydierenden Spaltung von Isocyanin von A. Kaufmann [12]) gefundenen Spaltprodukte würden dieser Komplexform nicht widersprechen. Wenn man den großen Unterschied in der Basizität der beiden N-Methylbasen in Betracht zieht und annimmt, daß dieser Unterschied aus der verschiedenen Basizität der beiden Stickstoffatome resultiert, so ist es erklärlich, daß bei der Abspaltung die Methylgruppe des schwächer basischen Chinolinkernes mit dem Halogen herausgeht. Es bildet sich dadurch intermediär N-methyl-chinolylen-4-chinaldin, welches bei der Oxydation an der Doppelbildung aufgespalten wird und zu Chinaldinsäure und N-methyl-4-chinolon führt.

Einen Beweis für die Komplexsalzbildung des Halogens mit einem konjugiert-chinoiden System können aber die oben angeführten Tatsachen noch nicht geben. Die Annahme einer derartigen Struktur gestattet lediglich, eine Reihe von Erscheinungen, die sich bei der Synthese des Isocyanins über die beiden isomeren Basen ergaben, ungezwungener und besser zu erklären. Für die Entscheidung dieser für alle Cyanine wichtigen Frage sind aber unbedingt die genauen optischen Messungen der beiden isomeren Basen sowie des daraus entstehenden Isocyanins erforderlich, welche noch ausstehen.

---

[11]) Hantzsch B. 52/1544.
[12]) A. Kauffmann B. 45/1404.

Eine sehr merkwürdige und interessante Beobachtung wurde bei der Kondensation von 4-Chlorchinolin mit Chinaldin gemacht. Bei der Darstellung von 2—4-Dichinolylmethan wurde mit einem Ueberschuß von Chinaldin gearbeitet, meist etwa die dreifache Menge, um die immer nebenher verlaufende Entstehung von 2—4—4-Trichinolylmethan zu vermeiden.

Wurde nun in der etwa 6—8fachen Menge unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure längere Zeit kondensiert, so wurde statt des erwarteten 2—4-Dichinolylmethan in 50—52 % Ausbeute 2—2-Dichinolylmethan erhalten.

An der Identität dieses Körpers mit dem zum Vergleich aus 2-Chlorchinolin und Chinaldin erhaltenen symm. 2—2-Dichinolylmethan kann kein Zweifel bestehen.

Die beiden Körper zeigen den gleichen Sm. P. und eine Mischprobe gibt keine Depression.

Die alkoholische Lösung gibt mit Salzsäure intensiv Rotfärbung und zeigt deutlich die Bande des Pseudoisocyanins. Auch die N-Methylbasen der beiden stimmen in Sm. P. und Mischprobe überein.

Außerdem gibt der bei obiger Kondensation erhaltene Körper mit Benzalchlorid kondensiert Chinolinrot, eine Kondensation, welche 2—4-Dichinolylmethan nicht zu geben vermag.

Um anderseits zu beweisen, daß bei der Kondensation von Chinaldin mit 4-Chlorchinolin letzteres tatsächlich vorlag, wurde dasselbe durch getrennte Fällungen mit Pikrinsäure gereinigt. Dabei wurden aus dem zuerst flüssigen 4-Chlorchinolin 2 Körper isoliert, welche jetzt jeder für sich fest waren und sich im Sm. P. um 20° unterschieden. Die Hauptmenge, etwa 95 %, gab den Sm. P. des 4-Chlorchinolins, während der Sm. P. der Verunreinigung auf 2—4-Dichlorchinolin stimmen würde. Letztere Vermutung hat aber die Analyse nicht bestätigt. Um 2-Chlorchinolin kann es sich bei beiden Körpern nicht handeln, da dasselbe kein Pikrat bildet.

Spricht schon die Tatsache dafür, daß es sich auch bei der Hauptmenge nicht um 2-Chlorchinolin handeln kann, so wurde dieselbe durch die bei der Kondensation mit Chinaldinmethylsulfat entstehende N-methylchinolylen-2-lepidinbase einwandfrei als 4-Chlorchinolin identifiziert.

Wurde nun mit dem gereinigten 4-Chlorchinolin die Kondensation mit Chinaldin unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt, so zeigte sich, daß dabei wiederum 2—2-Dichinolylmethan entstand.

Während der Kondensation war deutlich die Rotviolettfärbung des 2—4-Dichinolylmethans zu sehen, und nach beendigter Reaktion waren die Mutterlaugen des Salzsäuresalzes tief rotviolett gefärbt. Nebeneinander konnten 2—2- und 2—4-Dichinolylmethan nicht isoliert werden. Jedoch zeigten Lösungen des aus den Mut-

terlaugen gewonnenen Salzsäuresalzes neben den zwei Streifen des Pseudoisocyanins einen schwachen dritten Streifen an der Stelle des Hauptstreifens vom Isocyanin. Daß es sich dabei nicht etwa um die drei verschwommenen Bande des Trichinolylmethans handelte, ließ sich leicht durch die vollkommene Entfärbung der Lösung mit überschüssiger Salzsäure nachweisen.

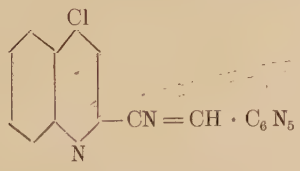
Nun war es auch erklärlich, daß die Darstellung des 2—4-Dichinolylmethans ziemliche Schwierigkeiten bereitete.

Bei der oben beschriebenen Kondensation wurde in geringer Menge 2—4—4-Trichinolylmethan als Nebenprodukt isoliert. Dasselbe wurde dabei immer in der roten Form erhalten, so daß dieselbe demnach hier bedeutend stabiler wie beim 2—2—2-Trichinolylmethan ist. Das Spektroskop zeigt drei verwaschene Bande, welche im Vergleich zu den Banden des 2—2—2-Trichinolylmethans nach Rot verschoben sind.

Als Erklärung für die merkwürdige Entstehung des 2—2-Dichinolylmethans ergab sich zuerst die Möglichkeit einer Umklappung von der 4- in die 2-Stellung während der Kondensation.

Ist das der Mechanismus der Umlagerung, so müßte sich dies beweisen lassen, indem man Chinaldin mit einem in 2-Stellung substituierten 4-Chlorchinolin kondensiert.

Zu diesem Zweck wurde 4-Chlorchinaldin mit Benzaldehyd kondensiert und 4-Chlor-2-benzilidenchinolin erhalten.

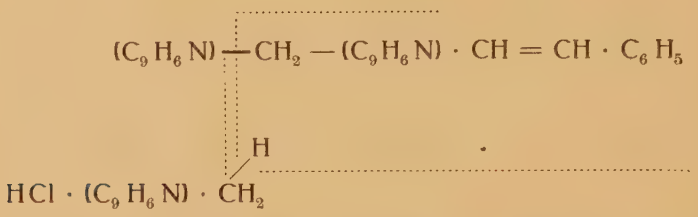


Versuche zeigten, daß die Benzilidengruppe außerordentlich fest am Chinaldinkern sitzt. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Salpetersäure wurde dieselbe nicht aboxydiert oder abgespalten. Es war somit auch bei der Kondensation von 4-Chlor-2-benzilidenchinolin nicht zu erwarten, daß die Benzilidengruppe abgespalten wird.

Die Annahme einer Umlagerung des 2—4-Dichinolylmethans in 2—2-Dichinolylmethan durch Umklappen des einen Chinolinkernes aus der 4- in die 2-Stellung hat sich nicht bestätigt.

Es wurde auch bei dieser Kondensation in etwa 45—50%iger Ausbeute 2—2-Dichinolylmethan erhalten, was durch vollständige Uebereinstimmung mit dem aus 2-Chlorchinolin dargestellten 2—2-Dichinolylmethan in Sm. P., Mischprobe, Absorption Chinolinrotbildung nachgewiesen wurde.

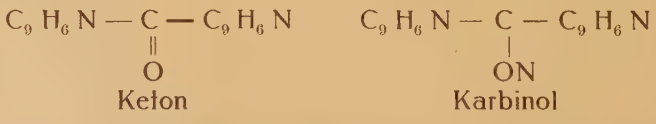
Nachdem nachgewiesen ist, daß das Kondensationsprodukt den Benzilidenchinolinkern nicht enthält, bleibt nur die Annahme, daß wir es hier unter dem Einfluß des überschüssigen salzsauren Chinaldins, mit einer Umlagerung, ähnlich der des Diazoamidobenzols, zu tun haben.



Auf ein Mol. 2—4-Dichinolylmethan wirkt demnach ein neues Mol. Chinaldin und unter Austausch eines Wasserstoffatomes der Methylgruppe findet Abspaltung von 4-Methyl-2-benzilidenchinolin statt, während zwischen den beiden Chinaldinkernen Bindung zu 2—2-Dichinolylmethan auftritt.

Es gelang bisher nicht, aus den Mutterlaugen das 4-Methyl-2-benzilidenchinolin zu isolieren, womit die in dieser Richtung verlaufende Umlagerung bewiesen wäre.

Wurde 4-Chlorbenzilidenchinolin mit nur der 2—3fach molaren Menge Chinaldin vorsichtig kondensiert, so konnte ein Kondensationsprodukt als salzsaures Salz gefaßt werden, welches in alkoholischer Lösung verwaschen die Bande des Isocyanins zeigte. Es gelang nicht, die Base zu isolieren, da sich das salzsaure Salz sehr rasch an der Luft oxydiert. Nach 2—3maligem Umkristallisieren war das salzsaure Salz nur noch schwach violett gefärbt. Wahrscheinlich bildet sich aus dem salzsauren Salz an der Luft durch Oxydation das Keton I oder das Karbinol, welche sich beide durch die Analyse nicht unterscheiden lassen. Mit Phenylhydrazin wurde kein Hydrazon erhalten.



Da das 4-Chlorchinaldin nach Knorr und Limpach [13]) verhältnismäßig leicht zugänglich ist und auch die Aldehydanlagerungsprodukte in ziemlich guter Ausbeute zu erhalten sind, wurde versucht, die mit Aldehyd verschlossene Methylgruppe wegzuoxydieren, und so zu dem wertvollen 4-Chlorchinolin zu gelangen.

[13]) Knorr und Limpach B. 20/1348.

Chloral ließ sich in guter Ausbeute an 4-Chlorchinaldin anlagern. Es entsteht dabei ein in weißen Blättchen kristallisierender Körper: Sm. P. 128,5°.

$$C_9H_6 \cdot CH_2 — CHON \cdot Cl_3$$

Doch weder von diesem noch von dem Benzilidenanlagerungsprodukt ließ sich die Seitenkette mit starker Salpetersäure aboxydieren, so daß dieser Weg zur Darstellung von 4-Chlorchinolin wenig Aussicht hat, zum Ziel zu führen.

Praktischer Teil.

Darstellung des 4-Cyanchinolans [14].

Bei der Darstellung des 4-Cyanchinolans ist vor allem auf die Reinheit des Chinolins sowie auf die des Dimethylsulfats zu achten. Versuche mit nicht ganz reinem Chinolin ergaben jedesmal ölige und verharzte Schmieren.

25 g Chinolin (Kahlbaum) wurden bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise mit 40 g Dimethylsulfat versetzt. Die Reaktionsmasse erwärmte sich unter Rotfärbung ziemlich stark. Dieselbe verschwindet aber nach Zugabe der ganzen Menge Dimethylsulfat und die Reaktionmasse erstarrt. Das erhaltene Chinolinmethylsulfat wurde nicht weiter gereinigt, sondern nach vollständigem Erkalten in 125 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 30 ccm Aether überschichtet. Es wurde nun mit 52 ccm einer KCN-Lösung (50 g KCN in 100 ccm Wasser) versetzt und auf der Maschine in einem aufrechtstehenden Kolben, welcher mit einem durchbohrten Korkstopfen mit kurzem Steigrohr verschlossen ist, 2 Stunden geschüttelt. Von Zeit zu Zeit ist es gut, einige ccm Aether hinzuzugeben. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein grünlichgelber Kristallbrei aus.

Mit Wasser und dann mit wenig Aether gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet, rein weißer Kristallkuchen, der sich an der Luft rasch oxydierte (30 g), Ausbeute 87 bis 92 % der Theorie. Kaufmann gibt bei nicht substituiertem Chinolin 75 % Ausbeute an.

Oxydation des Cyanchinolans mit Jod [15].

Es wurde hierbei genau nach Vorschrift von Kaufmann verfahren und aus 30 g Chinolan 38 g 4-Cyanchinolinjodmethylat erhalten (73%). Es war notwendig, vor der Jodmethylabspaltung durch Destillation das Jodmethylat aus Alkohol umzukristallisieren.

[14]) Kaufmann B. 51/116.
[15]) Kaufmann B. 41/2061.

Das 4-Cyanchinolinjodmethylat wurde in Alkohol zum größten Teil gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad ein schwacher Schwefeldioxyd-Strom hindurchgeleitet. Dadurch wurden die nebenbei entstandenen Perjodite zum größten Teil entfernt, welche sonst bei der Destillation die Ausbeute bedeutend verschlechterten und außerdem das Destillat immer noch durch freies Jod verunreinigten.

Abspaltung des Jodmethyls aus 4-Cyanchinolinjodmethylat durch Destillieren.

War das Jodmethylcyanchinolin gut gereinigt, so gab die Angabe von Kaufmann[15]) ganz gute Ausbeuten. Zeigen sich aber beim Erhitzen in der Retorte noch ziemlich viel Dämpfe von freiem Jod, so ist es besser, das Chyanchinolin nicht vollständig überzudestillieren, sondern, nachdem die Jodmethylabspaltung vollständig ist, das Cyanchinolin aus der Retorte mit schwefeldioxydhaltigem Alkohol herauszulösen. Das Ende der Jodmethylabspaltung kann man daran erkennen, daß man das Ableitungsrohr des als Auffanggefäßes dienenden Fraktionierkolbens in Alkohol leitet. Die Abspaltung ist beendet, sobald der Alkohol in dem Rohr zurücksteigt. Ausbeute 85 bis 90 % Rohprodukt.

Verseifung des 4-Cyanchinolins[16]).

Die Verseifung des nicht besonders gereinigten 4-Cyanchinolins nach Kaufmann[16]) ging am besten mit konz. Schwefelsäure und führte zum Säureamid. Ausbeute aus 13,3 g 4-Cyanchinolin 11,3 g aus Essigester umkristallisiertes Säureamid. Sm. P. 177°. 78 bis 79 % der Theorie.

Abbau des Säureamids zum Amin.

Nach Wenzel[17]) wurden 11,3 g Säureamid mit 550 ccm einer Lösung von 10,2 g Brom und 20 g KOH in Wasser allmählich unter Umschütteln übergossen. Unter teilweiser Entfärbung desselben löste sich das Chinchoninsäureamid vollständig auf. Um möglichst gute Ausbeute zu erhalten, war es wichtig, daß die Brom-Alkali-Lösung in ziemlich großen Abständen zugegeben und die Reaktionsmasse tüchtig durchgeschüttelt wurde. Auf diese Weise wurde auch vermieden, daß sich größere Mengen des 3-Brom-4-Aminochinolins bildeten, welches immer bei der Reaktion auftritt. Ausbeute: Aus 11,3 g Säureamid 7,7 g Amin 1 Mol. Wasser und 0,2 g 3-Brom-4-aminochinolin. 4-Aminochinolin: 72,3 % berechnet auf wasserfreies Aminochinolin. 3-Brom-4-aminochinolin: 1,7 %.

[16]) A. Kauffmann B. 45 II/1808, B 42/3775, B. 44/2061.
[17]) Wenzel M. 15/456.

Diazotierung des Amins und Verkochen mit HCl [18]).

In 200 g konz. HCl wurden 10 g Aminochinolin eingetragen und sehr gut gekühlt. Darauf wurde eine ebenfalls gekühlte Lösung von 8 g (83 %) Kaliumnitrit in 200 ccm Wasser hinzugegeben. Es muß dies ganz langsam erfolgen und in solchen Portionen, daß in der Diazoniumlösung möglichst wenig Bewegung entsteht, um zu vermeiden, daß schon vor dem Erwärmen starke Stickstoffentwicklung einsetzt. Nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen, wurde rasch am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es setzte stürmische Stickstoffentwicklung ein, und es wurde nur so lange erwärmt, bis diese Gasentwicklung aufhörte. Nun wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf das 4-Chlorchinolin als farbloses Oel übergetrieben. Aus dem mit übergegangenen Wasser ließ sich das 4-Chlorchinolin am besten erhalten, indem man den Kolben gut kühlte. Dabei erstarrte das 4-Chlorchinolin zu einer weißen Masse, welche rasch abgesaugt wurde.

Da das 4-Chlorchinolin noch Kristallwasser enthält, wurde die weiße Masse in viel Aether aufgenommen und mit trockenem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt das 4-Chlorchinolin als gelbes schwerbewegliches Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrt.

Ausbeute:

Aus 10 g Aminochinolin 9,8 g 4-Chlorchinolin 82,2 %.
Aus 10 g Aminochinolin 10,5 g 4-Chlorchinolin 91,2 %.
Sm. P. 29—30°.

Reduktion des o. Nitroacetophenons zu o. Aminoacetophenon [19]).

45 g o. Nitroacetophenon wurden nach Camps [19]) mit Zinkstaub reduziert und 25 g o. Amidoacetophenon erhalten.

Ausbeute 61 %.

Kondensation mit Ameisensäure [20]).

3 g o. Amidoacetophenon wurden mit 4 g wasserfreier Ameisensäure im Sieden erhalten (7 Min.). Die Reaktionsmasse färbte sich schon auf Zugabe von Ameisensäure dunkler und wurde durch Erhitzen zähflüssig. Nach dem Erkalten wurde in kaltes Wasser gegossen. Es bildete sich zuerst am Boden des Gefäßes ein öliger Kuchen, der nach einigen Stunden kristallin erstarrte. Das sich bei der Kondensation gleichfalls bildende Formyl o. Flavanilin war in der wässrigen ameisensauren Mutterlauge gelöst.

---

[18]. Wenzel M. 15/456.
[19]) Ar. 240 Camps.
[20]) Camps B. 34/2708.

Das abgeschiedene Formyl-o.-acetophenon wurde durch Abpressen am Tonteller von anhaftendem Oel befreit und aus wenig Alkohol umkristallisiert.

Farblose glänzende Nadeln. Sm. P. 79°.

	g	Min.	%
3 g o. Aminoacetophenon kond. mit 4 g Ameisens.	1,9	$7^1/_2$	52
10 g „ „ „ 13,3 g „	1,7	9	47
10 g „ „ „ 19 g „	1,9	15	48,3

Ringschluß zum Kynurin (4-Oxychinolin)[21].

Es wurde nach der Vorschrift von Camps gearbeitet. Die Ausbeute ist durch die nebenher verlaufende Verseifung sehr schlecht. Sm. P. 201°.

Ausbeute:
Aus 13,5 g Formyl-o.-acetophenon 5,2 g 4-Oxychinolin 43,3 %.

Oxydation von 4-Cyan-dihydromethylchinolin mit Brom.

10 g 4-Cyandihydromethylchinolan wurden in 100 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung färbt sich sofort in der Kälte, noch stärker beim Erwärmen durch Oxydation dunkelbraun. Um den beim Versetzen mit Brom bei der Reaktion freiwerdenden Bromwasserstoff zu binden, wurde der alkoholischen Lösung 8 g Natriumacetat zugesetzt. Dasselbe war in der alkoholischen Lösung nur sehr schwer löslich, es mußte daher bei der Oxydation mit Brom kräftig durchgeschüttelt werden, damit das Natriumacetat in der Lösung während der Bromwasserstoffentwicklung suspendiert bleibt.

Zu der alkoholischen Lösung wurde nun in 4—5 Portionen 56 g (6 Mol) Brom zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde gut durchgeschüttelt und die auftretende Erwärmung mit Wasser gekühlt. Beim Erkalten schied sich ein intensiv zitronengelb gefärbter Körper ab.

Ausbeute 13 g. Sm. F. des Rohproduktes 182°.

64 % auf C_{11} H_7 N_2 Br_3 berechnet.

Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Wasser und Eisessig. Zweimal aus Eisessig und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Sm F. 211°.

Brombestimmung nach Carius:

Subst. 0,1805 Ag Br 0,251

gef.: 58,7 % Br

berechnet 50,8 % Br auf $C_{11}H_8$ N_2 Br_2
„ 60,7 % Br auf $C_{11}H_7$ N_2 Br_3.

[21]) Camps B. 34/2708.

Da die Substanz auch nach 6stündigem Erhitzen im Bombenrohr noch nicht vollkommen zersetzt war, wurde versucht, das Brom am Stickstoff durch NO_3 zu ersetzen.

Das einmal aus Eisessig umkristallisierte Cyandibrom-brommethylat wurde in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst und hierauf die berechnete Menge Ag NO_3 in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst zugegeben. Nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbad hatte sich alles Bromsilber abgeschieden. Das Filtrat wurde mit etwas Tierkohle noch einige Zeit gekocht und dann heiß filtriert. Beim Erkalten kristallisierte das Methylnitrat in schönen scharfkantigen schwach goldglänzenden Blättchen. Zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure lieferte fast vollkommen weiße Blättchen. Sm. P. 178°.

Analyse: $C_{11}H_7N_2O_3Br_2$

Brombestimmung: 0,1260 g Subst. 0,1245 g Ag Br
berechnet: 41,13 % Br
gefunden: 41,5 % Br

N-Besimmung: 0,1508 g Subst. 737 mm 21° 14 ccm N
gefunden: 10,5 % N
berechnet: 10,8 % N

Kohlenwasserstoffbest. 0,1513 g Subst. 0,295 H_2O 0,1874 CO_2
gefunden: 2,18 % H; 33,85 % C
berechnet: 1,79 % H; 33,93 % C

Abspaltung des Brommethyls durch Destillieren.

Bei der Abspaltung des Brommethyls wurde analog der Jodmethylabspaltung beim 4-Cyanchinolinjodmethylat verfahren.

In einer Retorte wurden 20 g des 4-Cyandibromchinolinbrommethylats im Vakuum mit freier Flamme zum Schmelzen erhitzt. Dabei entwichen Dämpfe von Brommethyl, welche ziemlich viel sublimierendes 4-Cyandibromchinolin mitführten. Letzteres ließ sich auch bei guter Kühlung im Vakuum nicht vollständig verdichten. Es wurde deshalb, um Verluste zu vermeiden, unterbrochen und unter gewöhnlichem Druck gerade so stark erhitzt, daß der Retorteninhalt im Sieden blieb.

Das Ableitungsrohr des als Auffanggefäß dienenden Fraktionierkolbens wurde in heißen Alkohol geleitet. Das sublimierende Dibromcyanchinolin löste sich leicht in Alkohol. Stieg der Alkohol auch bei stärkerem Erhitzen in dem Ableitungsrohr zurück, so war die Bromabspaltung vollständig. Man entfernt die Flamme und verwendet den Alkohol zum Herauslösen des übersublimierten Produktes im Fraktionskolben.

Die alkoholische Lösung wurde unter Zusatz von Tierkohle eingeengt und filtriert.

Die Hauptmenge des abgespaltenen Produktes wurde aus der Retorte durch Kochen mit Alkohol gelöst.

Beim Erkalten schied sich das 4-Cyan-dibromchinolin in feinen weißen, seidenglänzenden Nadeln aus, die beim Absaugen verfilzen.

Sm. P. 164°. Ausbeute 10,2 g — 65 %.

Analyse: $C_{10}H_4N_2Br_2$ (M = 312)

Brombest. (Carius):

Subst. 0,151 g AgBr 0,1827 g

gefunden: 51,25 % Br

berechnet: 51,28 % Br

Beweis für die 2-Stellung eines Bromatoms.

0,5 g 4-Cyan-dibromchinolin wurden mit 1,5 g Chinaldin im Reagensglas am Drahtnetz erhitzt. Nach kurzer Zeit trat unter Rotbraunfärbung deutlich Reaktion ein. Es wurde 2—3 Minuten im Sieden erhalten, wobei sich die Farbe rasch vertiefte.

Die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes war gelbrot und wurde durch wenig H Cl deutlich rot gefärbt. Das Spektrum zeigte die Absorption des 2—2-Dichinolylmethans verwaschen.

Mit überschüssiger Salzsäure hellte sich die rote Farbe deutlich auf, die Lösung ist aber noch durch nebenbei entstandenes symm. Trichinolyl-2-methan gefärbt.

Es ist dadurch die Stellung eines Bromatoms im Kern aufgeklärt. Da nur die in 2- und 4-Stellung halogenierten Chinoline mit Chinaldin Di- und Tri-chinolylmethan geben, so kommt nur die 2-Stelung für ein Brom in Betracht, da die 4-Stellung bereits mit dem Cyanrest besetzt ist.

Verseifung des Dibrom-4-cyanchinolins mit konz. Schwefelsäure.

10 g Dibromcyanchinolin wurden in 40 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und eine Stunde im Paraffinbad auf 115—120° erhitzt. Nach dem Erkalten in 300 ccm Wasser gegossen, fiel das ziemlich schwer lösliche schwefelsaure Salz des Säureamids aus.

Dasselbe wurde durch kräftiges Schütteln in Wasser suspendiert und mit NaOH versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion. Das zuerst leicht absitzende ungelöste schwefelsaure Salz wurde dabei in die freie Base verwandelt, welche jetzt in braunen Flocken in der Flüssigkeit suspendiert war.

Abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert, farblose glänzende Nadeln. Sm. P. 264°.

Ausbeute 9,5 g = 90,4 %.
Analyse: $C_{10} H_6 N_2 Br_2$
Kohlenwassersfoffbestimmung:
0,0728 g Subst.; 0,0964 g CO_2; 0,0128 g H_2O
gefunden: 36,13 % C; 1,97 % H
berechnet: 36,3 % C; 1,80 % H.

Abbau des Säureamids zum 4-Aminodibromchinolin.

9 g des Säureamids wurden mit einer Lösung, welche 9 g Brom und 18 g Kalilauge in 500 ccm Wasser enthielt, allmählich versetzt. Durch kräftiges Umschütteln trat, nachdem alles zugegeben, unter schwacher Gelbbraunfärbung Lösung ein. Es wurde nun die Lösung nur kurze Zeit am Wasserbad erhitzt. Dabei fielen schon nach 4—5 Minuten größere Mengen eines bräunlich weißen Niederschlages aus. Nach ½stündigem Erhitzen hatte sich die ganze Menge des Dibrom-4-aminochinolins abgeschieden.

Ausbeute 8,7 g = 91 % Rohprodukt.
Aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln.
Sm. P. 258°.

Da das nicht mit Brom substituierte Chinchoninsäureamid beim Behandeln mit Brom und Alkali geringe Mengen von 3-Brom-4-aminochinolin gibt, welches auch beim Erwärmen auf dem Wasserbad ausfällt, liegt die Vermutung nahe, daß sich in dem vorliegenden Dibrom-4-aminochinolin das zweite Bromatom in 3-Stellung befindet und dadurch analoge Löslichkeitsverhältnisse wie beim 5-Brom-4-aminochinolin auftreten.

Diazotierung des 4-Amino-2—?-dibromchinolins.

Es wurde versucht, das 4-Aminodibromchinolin in bromwasserstoffsaurer Lösung (48 %) zu diazotieren.

0,5 g 4-Aminodibromchinolin wurden in 20 ccm Bromwasserstoffsäure suspendiert und in einer Kältemischung vorsichtig mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt. Nachdem alles eingetragen, wurde am Wasserbad erhitzt, doch war dabei von einer Stickstoffentwicklung nichts zu bemerken. Nach dem Alkalischmachen fällt unverändertes 4-Aminodibromchinolin.

Nach Claus [22]) und Horwitz bildet sich auch bei nicht substituiertem 4-Aminochinolin beim Diazotieren in bromwasserstoffsaurer Lösung nicht, wie man das analog der Diazotierung in salzsaurer Lösung annehmen sollte, das entsprechende 4-Bromchinolin, sondern es findet Bromierung in der benachbarten 3-Stellung statt. Man erhält also bei nicht substituiertem 4-Aminochino-

[22]) J. f. pr. 50/238.

lin auf diese Weise 3-Brom-4-aminochinolin, welches man auch beim Hofmannschen Abbau des Säureamids zum 4-Aminochinolin als Nebenprodukt erhält.

Die Erscheinung, daß in diesem Fall Bromierung in 3-Stellung eintritt, in unserm Fall aber kein neuer Körper entstanden ist, deutet wiederum darauf hin, daß die 3-Stellung bereits durch Brom besetzt ist.

Es gelingt aber das 4-Aminodibromchinolin trotz des sehr stark abgeschwächten basischen Charakters der Aminogruppe in rauchender Schwefelsäure zu diazotieren.

Diazotierung des Dibromaminochinolins und Verkochen mit Alkohol.

3 g 4-Aminodibromchinolin wurden in 75 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und unter guter Kühlung 2 g fein pulverisiertes Natriumnitrat langsam zugegeben. Unter schwacher NO_2-Entwicklungfärbte sich die Lösung tiefrot. Nach 5stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Diazolösung in 120 g Alkohol eingegossen. Es trat dabei stürmische Stickstoffentwicklung auf unter gleichzeitiger starker Erwärmung. Der Kolbeninhalt wurde nun am Wasserbad stark eingedampft und hierauf mit Wasserdampf übergetrieben. Das entstandene Dibromchinolin geht dabei als farbloses Oel über, welches aber schon im Kühlrohr zu einem weißen Kuchen erstarrte.

Das erhaltene Produkt differiert im Sm. P. um 4° von dem 2—4-Dibromchinolin, doch sind die Sm. Pe. der anderen Dibromchinoline und Bromchinoline alle 20—30° von dem gefundenen unterschieden

Der erhaltene Körper ist in NaOH nicht löslich, es kann sich infolgedessen auch nicht um ein 4-Oxy-dibromchinolin handeln, auf welches die Analyse allenfalls stimmen würde.

Mikrostickstoffbestmmg.: $C_9 H_5 NBr_2$
Subst.: 0,005975 g 0,2587 ccm H_2 743 mm 17°
gefunden: 4,98 % N
berechnet: 4,87 % N auf $C_9 H_5 N Br_2$.

Darstellung von 2—4-Dichinolylmethan.

5 g 4-Chlorchinolin wurden mit 10 g Chinaldin im Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr am Drahtnetz erhitzt. Nach einiger Zeit, während das Chinaldin siedet, färbte sich der Inhalt des Kolbens rotbraun. Nachdem man noch 2—3 Minuten weiter erhitzte, wobei si chdie rotbraune Färbung vertiefte und die auftretende Reaktion sich nach dem Entfernen der Flamme kurze Zeit selbst unterhalten hatte, wurde erkalten lassen. Die nun zähflüssig gewordene Reaktionsmasse wurde in möglich wenig Alkohol gelöst und

die Lösung in einen größeren Rundkolben (600 ccm) gegossen. Mit Natronlauge wurde deutlich alkalisch gemacht und das unveränderte Chinaldin und 4-Chlorchinolin mit Wasserdampf übergetrieben. Nachdem die Ausgangsmaterialien vollkommen entfernt waren, wurde der Kolbeninhalt erkalten lassen und das Wasser von der erstarrten harzigen Masse abgegossen. Dieselbe wurde nun in viel Aether gelöst und die Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Nachdem das Dichinolylmethan aus dem Aether nicht kristallin erhalten werden konnte, wurde letzterer abdestilliert und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen.

Um das 2—4-Dichinolylmethan von dem bei der Kondensation immer nebenbei entstehenden 2—4—4-Trichinolylmethan zu trennen, wurde über das bromwasserstoffsaure Salz gereinigt. Zuerst angestellte Versuche über das chlorwasserstoffsaure Salz führten zu sehr schlechten Ausbeuten, da das 2—4-Dichinolylmethan-dichlorhydrat sehr leicht löslich ist und aus der alkoholischen Lösung des durch Nebenprodukte verunreinigten Harzes nur schwer kristallin zu erhalten war.

Um das bromwasserstoffsaure Salz kristallin zu erhalten, wurde die alkohoische Lösung des rotbraunen Harzes mit 48% Bromwasserstoff in geringem Ueberschuß versetzt. Die Lösung färbte sich tief rotviolett. Auf dem Wasserbad wurde kurz erwärmt und zu der handwarmen Lösung so lange vorsichtig Aether zugesetzt, als alles gerade noch in Lösung blieb. Nach einigem Reiben mit einem Glasstab kristallisiert das HBr-Salz zuerst an diesen Stellen der Gefäßwand. Nach 1—2stündigem Stehen hatte sich ein rotvioletter Kristallbrei ausgeschieden. Derselbe wurde abgesaugt und die Mutterlauge nochmals wie oben mit Aether behandelt.

Durch 2maliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde das HBr-Salz geerinigt. Eine Probe wurde von überschüssiger Säure vollkommen entfärbt, danach war alles Trichinalylmethan entfernt.

Ausbeute: 37,5 %.

Um aus dem HBr-Salz die Base frei zu machen, wurde in wenig Alkohol gelöst und unter schwacher Kühlung langsam mit verdünntem Ammoniak versetzt. Wurde nach jedesmaligem Zugeben von Ammoniak die Lösung umgeschüttelt, so daß die bereits als Trübung ausgefällte Base wieder in Lösung ging, so schied sich nach kurzer Zeit das 2—4-Dichinolylmethan in farblosen schwach rosa glänzenden Nadeln aus. Dieselben färbten sich nach längerem Stehen an der Luft schwach rotviolett.

Ausbeute: 92 % des HBr-Salzes

Sm. P. 104°.

Löslichkeit: Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester, Aceton, Pyridin.

Unlöslich in Wasser.

Am besten ließ sich 2—4-Dichinolylmethan aus Aceton umkristallisieren. Es wurde in ganz wenig Aceton gelöst und die heiße Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt. Es darf auch beim Erkalten noch keine Trübung auftreten.

Nach 3—4stündigem Stehen hatten sich schöne prismatische Nadeln gebildet. Sm. P. 104 %.

Mikrostickstoffbest.

Substanz: 0,004734 g, 0,4334 ccm N, 739 mm 20°

gefunden: 10,30 % N,

berechnet: 10,37 % N.

Wegen der sehr großen Löslichkeit der Base ist es besser, nicht diese, sondern das HBr-Salz umzukristallisieren.

Kondensation des 2—4-Dichinolylmethans mit p. Nitrosodimethylanilin.

0,5 g Dichinolylmethan wurden mit 0,25 g p. Nitrosodimethylanilin unter Zusatz von wenig fester Kalilauge in 10 g Pyridin gelöst und auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Nach einiger Zeit schieden sich aus der grünen Lösung gelbbraune Kristalle aus. Trat keine merkliche Vermehrung der Kristallabscheidung mehr ein, was etwa nach 1½ Stunden der Fall war, so wurde erkalten lassen und abgesaugt. Die erhaltenen gelbbraunen Kriställchen wurden 3mal aus Pyridin mit Alkohol umkristallisiert.

Hellgelb gefärbte winzige Nadeln Sm. P. 259°,

Ausbeute: 56 %.

Stickstoffbest. C_{27} H_{22} N_4,

Substanz: 0,1686 g, 19,8 ccm N, 20° 739 mm,

gefunden: 14,05 % N,

berechnet: 13,93 % N.

Spaltung zum 2—4-Dichinolylketon.

Bei der Verseifung des Kondensationsproduktes wurde nach den Angaben von Gustav Schmidt,) über das analoge Anlagerungsprodukt das 2—2-Dichinolylmethans gearbeitet und dabei ein weißer Körper erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert Sm. P. 167°.

Zum Nachweis des Ketons wurde dasselbe in Eisessig und wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz von Phenylhydrazin 1—2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten fiel das Hydrazon in feinen goldgelbglänzenden Nadeln.

Aus 0,16 g Keton 0,17 g Hydrazon. Aus Pyridin umkristallisiert Sm. P. 201°.

N.-Bestimmung: C_{25} H_{18} N_4,

0,1321 g Substanz. 10,1 cmm N bei 21° und 740 mm,

gefunden: 15,1 %,

berechnet: 14,97 %.

Darstellung der N-Methylbasen des 2—4-Dichinolylmethans.

1. Mit Jodmethyl.

0,5 g 2—4-Dichinolylmethan wurden mit Jodmethyl in geringem Ueberschuß, im zugeschmolzenen Reagensglas mit Schußmantel 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Der Inhalt färbte sich tiefrotviolett. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Es wurde in wenig heißem Pyridin gelöst und mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten kristallisiert ein einheitlicher Körper in derben roten prismatischen Nadeln mit schwach gelbgrünem Oberflächenglanz.

Sm. P. 158°.

Löslich in Alkohol, Aether, Pyridin, Aceton.

Unlöslich in Wasser.

Die Alkoholische Lösung gibt mit HCl tiefrotviolette Färbung und zeigte die Bande des Isocyanins.

2. Mit Dimethylsulfat.

0,5 g 2—4(Dimethyl)-Dichinolylmethan wurden mit der molekularen Menge Dimethylsulfat und 2—3 cmm Alkohol im Wasserbad erhitzt. Nachdem der zur besseren Vermengung zugegebene Alkohol verdampft war, wurde noch 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Das entstandene rotviolett gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Aether gewaschen und hierauf in Alkohol gelöst. Mit Alkali fällt aus der Lösung ein roter Körper aus, welcher abgesaugt und in Pyridin gelöst wurde. Aus dieser Lösung kristallisierte der Körper nach Zusatz von heißem Ammoniak, beim Erkalten in roten prismatischen Nadeln mit gelbgrünem Oberflächenglanz.

Sm. P. 158°.

Eine Mischprobe mit der nach 1 erhaltenen N-Methylbase ergab keine Depression.

Es ist demnach in beiden Fällen nur eine der beiden möglichen N-Methylbasen entstanden und zwar, wie spätere Versuche zeigten, die Base (N-Methyl-4-chinaldin) [Chinolyl 2 — [methyl — 1' (dihydro-1'—4' chinolyden) —4']-methan oder einfacher N-methyl-chinolyden-4-chinaldin.

Eine Mischprobe mit der N-Methylbase, welche zum Vergleich aus 2—2-Dichinolylmethan hergestellt wurde, zeigte eine Depression von 22°.

Mikrostickstoffbestimmung C_{23} H_{16} N_2

Substanz: 0,00511 g, 729 mm, 18° Cel.

gefunden: 10,02 % N

berechnet: 9,82 % N

Darstellung der isomeren Base [Chinolyl 4] — [methan-1'-(dihydro-1'—2'—chinolyden) —2']-methan.

1 g Chlorchinolin wurde mit 0,76 g Chinaldindimethylsulfat im Reagensglas im Wasserbad gelöst. Die Lösung ist bereits stark violett gefärbt. Der Alkohol wurde nun abgedampft und das Reaktionsgemisch 1—2 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt des Reagensglases zu einer dunkelrotvioletten harzigen Masse. Dieselbe wurde einige Male mit Aether geschüttelt, um unverändertes 4-Chlorchinolin zu entfernen. Da nicht in Reaktion getretenes Chinaldindimethylsulfat beim Alkalischmachen in die Isobase übergeführt wird, welche rasch verschmiert und dadurch die Kristallisation verhindert, wurde die N-Methylbase über das Perchlorat isoliert.

Zu diesem Zweck wurde die alkoholische Lösung mit überschüssiger Perchlorsäure versetzt und der violett gefärbten warmen alkoholischen Lösung vorsichtig Aether zugegeben. Das Perchlorat der N-Methylbase kristallisierte nach einiger Zeit in schwach rotviolett gefärbten Nadeln.

Dieselben wurden abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen.

Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wurden fast farblose Kristalle mit schwach violettem Glanz erhalten. Das Perchlorat ist in kaltem Alkohol nicht sehr leicht löslich. Die Lösung ist violett gefärbt. In Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich.

Um die Base frei zu machen, wurde in etwa 10 ccm 40 % Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit Ammoniak versetzt. Die Farbe der Lösung ging dabei von Violett in Gelb über. Beim Erkalten kristallisierte die Base in feinen breiten Nadeln. Die alkoh. Lösung färbte sich schon nach kurzem Stehen an der Oberfläche rotviolett. Dasselbe ist auch mit Kristallen beim Absaugen der Fall. Der Körper ist sehr stark basisch und zieht an der Luft Kohlensäure an.

Es wurde im Chlorcalciumexsikkator über Kalilauge im Vakuum getrocknet.

Aus Pyridin umkristallisiert durch Zugabe von Ammoniak Sm. P. 97°.

Mikrostickstoffbestimmung: $C_{20}\ H_{16}\ N_2$
Substanz: 0,0058546 g, 0,5088 ccm N 20°, 739 mm
gefunden: 9,845 % N
berechnet: 9,82 %

Die auf diese Weise in durchsichtiger Synthese dargestellte N-Methylbase unterschied sich in ihren Eigenschaften sehr stark von der aus 2—4-Dichinolylmethan mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat erhaltenen Base.

Mischschmelzp. mit der aus 2—4 Dichinolylmethan dargestellten N-Methylbase N. Sm. P. 92° (65°5 Depress.).

Die alkoholischen Lösungen der beiden isomeren Basen sind gelb gefärbt und unterscheiden sich nicht merklich in ihrer Absorption. Mit Salzsäure geben beide Lösungen Rotviolettfärbung und zeigen deutlich die Bande des Isocyanins, welche sich im Spektroskop nicht unterscheiden.

Versuche, das Chinolyl-methyl 1—4-chinolyden-4-methan aus 2-Chlorchinolin und Lepidinmethylsulfat darzustellen.

Es war vor allem darauf zu achten, daß bei der Kondensation der Zersetzungspunkt des Lepidindimethylsulfates nicht erreicht wurde. Derselbe liegt bei 170—180°. Es wurde aber beobachtet, daß bei der Kondensation die Abspaltung von Dimethylsulfat schon 30—40° früher einsetzt.

Bei Wasserbadtemperatur reagiert Lepidindimethylsulfat mit 2-Chlorchinolin überhaupt nicht.

Wurde die Kondensation im Toluolbad bei 115° ausgeführt, so trat wohl ziemlich starke Rotviolettfärbung auf, jedoch war auch nach 13stündigem Erhitzen fast alles Ausgangsmaterial unverändert.

Wurde die Kondensation bei 120—130° durchgeführt, so trat ganz langsam Reaktion ein, während gleichzeitig die Abspaltung von Dimethylsulfat begann.

Es zeigte sich überhaupt, daß die Methylgruppe in 4-Stellung nur schwer und träge die Kondensation mit Halogenchinolinen gibt. Wurde z. B. 2-Chlorchinolin auf die übliche Weise mit Lepidin am Drahtnetz erhitzt, so trat auch nach 1stündigem Erhitzen keine deutliche Gelbfärbung auf. Nach längerem Erhitzen bildete sich ein dunkelbraunes Harz. Dasselbe zeigte in alkoholischer Lösung mit Salzsäure nur ganz schwache Violettfärbung.

Darstellung von Isocyanin aus den beiden isom. N-methylierten Basen.

1. Aus Chinolyl 2-methyl-dihydro 1—4 chinolyden —4-methan.

0,2 g der N-Methylbase wurden mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlußrohr 2 Stunden im Wasserbad erhitzt. Es bildete sich eine dunkle harzige Masse mit grünem Oberflächenglanz. Der Inhalt des Rohres wurde mit wenig Alkohol herausgelöst und mit etwas Wasser versetzt, um die etwa unveränderte N-methylierte Base auszufüllen. Da für den Versuch nur geringe Mengen der Base zur Verfügung standen, wurde, um das Isocyanin vollständig aus der wässrigen zu erhalten, dieselbe mit Pikrinsäure versetzt. Es fiel ein dunkelbraunrotes Pikrat des Isocyanins.

Zrs. P. 232

N-Bestimmung: C_{27} H_{21} N_5 O_7

Substanz: 0,1012 g, 12 cmm, 735 mm, 22°

gefunden: 13,35 % N

berechnet: 13,28 % N

Versuche das N-Methylchinolylen 4-chinaldin mit Dimethylsulfat in das Isocyanin überzuführen, gelangen nur in ganz schlechter Ausbeute. Die Base wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat entfärbt. Es bildete sich das Anlagerungsprodukt mit 2 Mol Dimethylsulfat. Wurde nun dasselbe 2 Stunden im Wasserbad erhitzt und hierauf wie oben mit Alkohol und Wasser behandelt, so zeigte sich, daß der größte Teil der Base unverändert geblieben war.

2. Aus Chinolyl 2-methyl-1(dihydro-1—2-chinolyden) 2-methan oder N-Methylchinolylen 2-lepidin mit Dimethylsulfat.

0,5 g der Base wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat im Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde farblos, es entsteht das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Dimethylsulfat. Nach einstündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Beim Versetzen mit Alkohol färbte sich die Lösung durch auftretende Alkoholyse rotviolett. Die alkoholische Lösung wurde nun warm mit einer alkalischen Lösung von Kaliumjodid in Wasser. In der Kälte kristallisierte das Isocyaninjodmethylat in feinen dunkelgrünen verfilzenden Nadeln mit grünlichgelbem Oberflächenglanz.

Zur Identifizierung mit dem aus N-Methylchinolylen-4-chinaldin dargestelltem Iscyaninpikrat wurde auch das entsprechende Isocyaninpikrat aus N-Methylchinolylen-2-lepidin dargestellt Sm. P. 233° bei 238° Zersetzung.

Mischprobe gab keine Depression.

Die Absorption der alkoholischen Lösungen der beiden Isocyanine unterscheiden sich nicht.

Sym. 2—2-Dichinolylmethan aus 4-Chlorchinolin und Chinaldin.

3 g 4-Chlorchinolin wurden mit 12 g Chinaldin unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach etwa 10 bis 12 Minuten trat zuerst langsam, dann immer rascher Reaktion ein. Der Inhalt des Kolbens färbte sich stark dunkelrot. Es wurde die Temperatur 35 bis 40 Minuten auf dem Siedepunkt des Chinaldins gehalten, bis die Reaktionsmasse anfing, sich braunrot zu färben. Während der Kondensation konnte die Färbung des 2—4-Dichinolylmethans erkannt werden. Nimmt man in den verschiedenen Stadien der Kondensation mit einem Glasstab Proben heraus und untersucht dieselben auf ihre Färbung mit HCl, so sieht man deutlich, daß zu Beginn der Reaktion ziemlich

viel 2—4-Dichinolylmethan gebildet wurde, daß aber bei längerem Erhitzen die violette Färbung mehr und mehr abnimmt. Die Proben sind zwar noch immer rotviolett gefärbt, jedoch rührt dies von gebildetem 2—4—4-Trichinalylmethan her.

Nach beendigter Kondensation wurde der Kolbeninhalt mit Alkohol herausgelöst und alkalisch gemacht. Mit Wasserdampf wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien übergetrieben. Ging kein Chinaldin mehr über, was nach 4 bis 5 Stunden der Fall war, wurde erkalten lassen. Das zurückgebliebene rotbraune Harz erstarrte und das überstehende Wasser konnte ohne Verlust abgegossen werden. Der Harzkuchen wurde in (etwa 20 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und mit geringem Ueberschuß konzentr. HCl versetzt. Die Lösung färbte sich hierbei tief rotviolett) in Aether gelöst und mit Natrium oder Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde in etwa 20 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und mit geringem Ueberschuß konz. HCl versetzt. Die Lösung färbte sich hierbei tiefrotviolett. Mit Aether wurde, wie oben schon beschrieben, das HCl-Salz aus der alkoholischen Lösung in kristalliner Form herausgedrückt. Es schied sich nach 1—2stündigem Stehen ein rotvioletter Kristallbrei ab. Derselbe wurde abgesaugt und einige Male aus Alkohol umkristallisiert. Dabei wurde das anfänglich durch Verunreinigungen rotviolette Salz immer heller und kristallisierte nach 4maligem Umkristallisieren in schwach rosa gefärbten seidenglänzenden Nadeln. Das in 42—47 % Ausbeute entstehende HCl-Salz zeigte deutlich die Absorption des Pseudoisocyanins.

Um aus dem HCl-Salz die freie Base zu erhalten, wurde in wenig Alkohol gelöst und unter öfterem Umschütteln in der Kälte mit Ammoniak versetzt. Es kristallisierte das sich durch Umlagerung gebildete sym. 2—2-Dichinolylmethan in weißen, feinen, glänzenden Nadeln.

Sm. P. 103°4

Ausbeute 45—46 %.

Zur Identifizierung aus Chinaldin und 2-Chlorchinolin dargestelltes Sym. 2—2-Dichinolylmethan zeigte dieselben Eigenschaften.

Mischprobe gab keine Depression.

Um sicher zu gehen, wurden auch die N-methylierten miteinander verglichen. Farbe, Sm. P. und Mischprobe zeigten keine Verschiedenheit an.

Aus 4-Chlorchinolin erhaltenes sym. 2—2-Dichinolylmethan wurde mit der molek. Menge Benzoylchlorid kondensiert. Schon nach kurzer Zeit fand Reaktion statt, indem sich Chinolinrot bildete, welches sofort an der starken Fuoreszenz zu erkennen war. Auch dies ist ein Beweis, daß sich bei obiger Kondensation tatsächlich sym. 2—2-Dichinolylmethan gebildet hat.

Reinigung des 4-Chlorchinolins.

Für die Behauptung, daß bei der Kondensation Umlagerung zu 2—2-Dichinolylmethan stattfindet, war noch nötig, dieselbe mit vollkommen gereinigtem 4-Chlorchinolin durchzuführen. 4-Chlorchinolin bildet mit Pikrinsäure ein gut kristallisierendes Pikrat, während 2-Chlorchinolin dies nicht zu bilden vermag.

Es wurde deshalb 2,5 g flüssiges 4-Chlorchinolin in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Pikrinsäurelösung, welche 4,2 g Pikrinsäure in 40 ccm Alkohol enthielt, fraktioniert gefällt.

1. Fraktion: Die Mutterlauge wurde mit 10 ccm der Pikrinsäurelösung versetzt. gelb. Pikrat Sm. P. 214°.
2. Fraktion: Mutterlauge von 1 mit 10 ccm der Pikrinsäure versetzt. gelb. Pikrat Sm. P. 210°.
3. Fraktion: Mutterlauge von 2. mit 10 ccm d. Pik. gelb. Pikrat Sm. P. 193—195°.
4. Fraktion: Mutterlauge von 3. mit 10 ccm d. Pik. Pikrat Sm. P. 192°.
5. Fraktion: Mutterlauge von 4. mit überschüssiger Pik. nach einigem Stehen kristallisierte gelbes Pik. in derben Prismen. Sm. P. 172°.

Die Fraktionen 1—4 stellten die Hauptmenge des Ausgangsmaterials dar, so daß Fraktion 5 nur als Verunreinigung des 4-Chlorchinolins anzusehen ist.

Fraktion wurden nun getrennt behandelt. Um die Base frei zu machen, wurde das Pikrat in Wasser suspendiert, mit Alkali versetzt und die Base mit Aether ausgeschüeelt.

Auf diese Weise wurde aus den beiden Fraktionen 1 und 5 zwei verschiedene Körper isoliert, dieselben waren jeder für sich bei gewohnlicher Temperatur fest, während eine Mischprobe flüssig wurde.

Base aus Fraktion 1. Sm P. 29—30°.
Base aus Fraktion 5: Sm. P. 65—66°.

Die beiden Körper unterscheiden sich offensichtlich voneinander. Eine N-Bestimmung der Base vermag keine Klarheit zu geben. Leider stand für eine vollständige Analyse zu wenig Substanz zur Verfügung.

N:Mikrobestimmung:
0,0034514 g Substanz, 0,279 ccm N, 733 mm 22°

gefunden: 9,02 % N

berechnet: 8,59 % N auf C_9 H_6 Cl

Dem Sm. P. nach wurde zuerst auf 2—4-Dichlorchinolin, denn dieses unterscheidet sich im Sm. P. um ein Grad. 2—4-Dichlorchinolin Sm. P. 67°.

Chlorchinolin aus Fraktion 5 Sm. P. 65°.

Allerdings läßt sich nicht erklären, warum, wenn 2-Chlorchinolin kein Pikrat bildet, 2—4-Dichlorchinolin ein Pikrat bilden soll.

Die Fraktionen 2, 3, 4 wurden wieder zusammengegeben und daraus die Base freigemacht. Nochmals wie oben mit Pikrinsäure fraktioniert gefällt, wurden Pikrate mit den Sm. P. 214°, 213°, 208° und 184° erhalten. Die drei ersten Fraktionen wurden wieder zusammengegeben und daraus 4-Chlorchinolin freigemacht.

Auch bei der Kondensation mit gereinigtem 4-Chlorchinolin mit Chinaldin fand, wenn wie oben beschrieben verfahren wurde, Umlagerung in sym. 22-Dichinolylmethan statt.

4-Chlorchinaldin.

Zur Darstellung von 4-Chlorchinaldin wurde nach den Angaben von Knorr und Limpach [23]) zuerst aus 3-Phenylcrotonsäureester durch Erhitzen auf 240° 4-Oxychinaldin hergestellt. Die Ausbeuten sind schlecht und konnten im besten Falle nur auf 18 bis 19 % gebracht werden.

Die Chlorierung des 4-Oxychinaldins mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid verläuft fast quantitativ. Es ist dabei nur darauf zu achten, daß die Temperatur des Oelbades nicht über 130—135° steigt, da sich bei etwas höherer Temperatur sehr leicht 4-Chlorchinaldin am Boden des Gefäßes mit sich selbst zu einem Farbstoff kondensiert.

Kondensation von 4-Chlorchinaldin mit Benzaldehyd.

10 g 4 Chlorchinaldin wurden durch Erhitzen auf 100° getrocknet. Hierauf wurden 3 g Benzaldehyd und 0,5 g wasserfreies Zinkchlorid zugegeben und im Paraffinbad auf 110—115° erhitzt. Das sich an der Kolbenwand niederschlagende Wasser wurde entfernt. Es war unbedingt nötig, die Reaktionsflüssigkeit häufig durchzuschütteln oder mit einem Glasstab umzurühren. Das spez. schwerere 4-Chlorchinaldin befand sich sonst am Boden und kondensierte sich mit sich selbst. Nach etwa 20 Minuten wurde die Temperatur bis 120° gesteigert und in kleinen Portionen noch 3 g Benzaldehyd zugegeben. Nach einer Stunde war auch auf Zugabe von Benzaldehyd keine Wasserentwicklung mehr zu bemerken. Die Reaktionsflüssigkeit hatte sich dunkelgrüngelb gefärbt. Wurde nun, nachdem teilweise abgekühlt war, eine Lösung von 1 g Zinkchlorid in 25 ccm Alkohol zugegeben, so erstarrte der Kolbeninhalt auf Zugabe von etwas HCl nach kurzem Stehen zu einem grüngelben Kristallbrei. Es wurde kräftig abgesaugt und mehrmals mit Aether und etwas Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge schieden sich auf Zugabe von $ZnCl_2$ und HCl immer noch grüngelbe Kristalle des Zinkdoppelsalzes aus.

[23]) B. 20/1398.

Um aus dem Zinkdoppelsalz die Base freizumachen, wurde in 100 ccm Alkohol zum größten Tei gelöst und hierauf NaON zugegeben und am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler gekocht. War die Lösung hellgelb geworden und hatte sich am Boden des Kolbens ein reinweißer Niederschlag abgeschieden, so wurde heiß filtriert und der weiße Niederschlag mit Alkohol und etwas Pyridin ausgekocht. Die beiden Filtrate wurden zusammengegeben und in der Kälte oder beim Stehen über Nacht kristallisierte daraus das 4-Chlor-2-benzilidenchinolin in gelblich weißen Kristallen.

Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen und auf Zugabe von H_2O oder Ammoniak noch ein großer Teil des Benzilidenchinolins erhalten werden. Ausbeute 6,4 g (44 %).

2—3 mal aus Alkohol umkristallisiert, weiße prismatische Nadeln. Sm. P. 117°.

C- und H-Bestimmung: C_{17} H_{11} N Cl

Subst. 0,153 CO_2: 0,4314, H_2O: 0,1194

gefunden: 77,02 % C 4,32 % H_2

berechnet: 77,12 % C 4,15 % H_2

N-Bestimmung:

Subst. 0,1770 g

A,35 ccm N 745 mm 19° Cels.

gefunden: 5,40% N.

berechnet: 5,28 % N.

Kondensation von 4-Chlor-2-benzilidenchinolin mit Chinaldin.

I.

3 g 4-Chlorbenzilidenchinolin wurden mit 10 g Chinaldin und 2—3 Tropfen konz. HCl am Drahtnetz mit aufgesetztem Steigrohr auf den Siedepunkt des Chinaldins erhitzt. Nach einiger Zeit trat deutliche Rotfärbung auf. Es wurde noch solange erhitzt, bis die rote Farbe des Reaktionsgemisches anfing in Braun überzugehen, was nach etwa 30—35 Min. der Fall war. Mit Alkohol wurde die harzige Masse herausgelöst und im übrigen ganz analog wie bei der Darstellung des 2—4-Dichinolylmethans über das HBr-Salz gereinigt.

Aus der violett gefärbten Mutterlauge wurde das HBr-Salz als schwach rotvioletter Kristallbrei abgesaugt und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Ausbeute an HBr-Salz 1,4 g.

Die alkoholische Lösung des umkristallisierten Salzes ist leuchtend rot gefärbt und zeigt scharf die Bande des Pseudoisocyanins.

Das Salz wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach kurzem Stehen kristallisierte ein schwach rosa gefärbter Körper in glänzenden Nadeln.

Sm. P. 103°.

Mischprobe mit sym. 2—2-Dichinolylmethan gab keine Depression. Kondensation mit Benzalchlorid gab keine Chinolinrotbildung. Ebenso stimmte die zum Vergleich dargestellte N-Methylbase im Sm. P. mit der aus sym. 2—2-Dichinolylmethan dargestellten überein und auch hier gab eine Mischprobe keine Depression. Durch diese Eigenschaften wurde der erhaltene Körper hinreichend als sym. 2—2-Dichinolylmethan identifiziert.

II.

Wurde die Kondensation von 4-Chlor-2-benzilidenchinolin mit Chinaldin unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen, so gelang es, einen Körper zu erhalten, dessen salzsaures Salz noch deutlich die Farbe des Isocyanins aufwies.

g 4-Chlor-2-benzilidenchinolin wurden mit 4 g Chinaldin auf dem Drahtnetz im Rundkolben mit Steigrohr erhitzt. Nach kurzer Zeit trat Reaktion ein und der Inhalt des Kolbens färbte sich tiefrot. Nachdem die Flamme entfernt, unterhielt sich die Reaktion einige Sekunden von selbst. Es wurde nun nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und alkalische alkoholische Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das zurückbeibende rotbraune Harz wurde in Aether aufgenommen mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und mit HBr im Ueberschuß versetzt. Am Wasserbad wurde auf 40—45° erwärmt und vorsichtig mit Aether versetzt.

Auf diese Weise gelang es, aus der tiefviolett gefärbten Mutterlauge ein schwach rotviolettes Salz kristallin zu erhalten. Beim Trocknen des Salzes im Exsikkator verblaßte die rotviolette Farbe des Salzes und wurde fast farblos. Es gelang nicht, aus dem Salz die freie Base kristallin zu erhalten. Durch öfteres Umkristallisieren wurde das Salz immer farbloser, so daß nach viermaligem Umkristallisieren dasselbe sich nur mit ganz schwacher Violettfärbung in Alkohol löste.

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde in Alkohol gelöst und fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt. Eine Probe gab zwei verschiedene Pikrate, ein braungelbes Monopikrat und ein hellgefärbtes Dipikrat.

1,2 g des HBr-Salzes wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und in Portionen zu je 2½ ccm eine Lösung von 2 g Pikrinsäure in 20 ccm Alkohol zugegeben.

1. Fraktion: Mit 2½ ccm der Pikrins. Lösung braungelbes Pikrat, amorph Sm. P. 128°.
2. Fraktion: Mutterlauge von 1. mit 2½ ccm P. s. Lsg. gelbes kristall. Pikrat. Sm. P. 204°.
3. Fraktion: Mutterlauge von 2. mit 2½ ccm. P. s. Lsg. gelbes kristall. Pikrat. Sm. P. 208°.

Aus Fraktion 1 wurde die Base freigemacht und nochmals mit Pikrinsäure fraktioniert gefällt.

1a. gelbes kristall. Pikrat Sm. P. 207°
1b. gelbes kristall. Pikrat Sm. P. 208°.

Der Körper ist somit einheitlich und das bei 1 ausfallende Pikrat war das Monopikrat.

Aus Fraktion 2, 3, 1a und 1b wurde zusammen die Base freigemacht, doch konnte dieselbe nicht einwandfrei kristallin erhalten werden, so daß an deren Stelle das schön kristallisierende HCl-Salz analysiert wurde. Sm. P. 161°.

0,1956 g des HCl-Salzes wurden in wenig verdünntem Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Auf Zugabe von Wasser fiel die Base als weiße milchige Trübung aus. Diese wurde nun mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt und konnte noch für die N-Bestimmung verwendet werden. Die zurückbleibende wässerige Lösung enthält das Cl, welches auf die übliche Weise gefällt und bestimmt wurde.

Cl-Bestimmung:

Subst. 0,1956 g Ag Cl 0,1215 g
gefunden: 15,4 % Cl
berechnet: 15,46 % Cl auf $C_{27} H_{20} N_2 Cl_2 O$ (Keton)

N-Bestimmung:

Subst. 0,09535; 744 mm 21° Cels. 4,2 ccm N
gefunden: 6,31 % N
berechnet: 6,1 % N auf $C_{27} H_{20} N_2 Cl_2 O$

C- und H-Bestimmung:

Subst. 0,1523 g; CO_2 0,4326; H_2O : 0,0594
gefunden: 77,02 % C gefunden: 4,37 % H
berechnet: 77,12 % C berechnet: 4,15 % H
berechnet auf: $C_{27} H_{20} N_2 Cl_2 O$

Die Unterschiede in den Werten sind bei den noch in Betracht kommenden beiden Formeln Keton oder Carbinol sehr minimal, so daß es sich durch Analysen nicht entscheiden läßt. Leider gelang es nicht den noch zur Verfügung stehenden Spuren Substanz das Keton einwandfrei durch ein Hydrazon zu identifizieren.

Kondensation von 4-Chlorchinaldin mit Chloral.

5 g 4-Chlorchinaldin wurden mit 4,3 g Chloral 30—35 Min. im Oelbad auf 105° erhitzt. Es trat deutlich bemerkbar Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch erstarrte beim Erkalten. Mit wenig Alkohol wurde heiß gelöst und filtriert. Aus der Lösung kristallisierten weiße blättchenförmige Kristalle.

Sm. P. aus Alkohol umkristallisiert 128,5°.

Ausbeute 5,1 g = 59 %.

Cl-Bestimmung (Carius) $C_{12} H_7 NNCl_4$

I. Subst. 0,1401 g Ag Cl 0,254 g
gefunden: 43,09 % Cl
berechnet: 43,30 % Cl

II. Subst. 0,1601 g Ag Cl 0,291 g
gefunden: 43,25 % Cl
berechnet: 43,30 % Cl.

Versuche, die Seitenkette der Aldehydanlagerungsprodukte mit konz. Salpetersäure abzuspalten.

2 g 4-Chlorbenzilidenchinolin wurden mit 25 ccm konz. HNO_3 (d. 1,4) versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Es fand schwache Stickoxydentwicklung statt. Die Salpetersäure wurde abgedampft und der gelbe Rückstand wurde mit kalter Natriumkarbonat-Lösung versetzt. Es löste sich nichts von dem Rückstand und nach dem Umkristallisieren zeigte sich, daß unverändertes Ausgangsmaterial vorlag. Es wurde in Alkohol gelöst und heiß mit Pikrinsäure versetzt.

In der Kälte fiel orangegelbes Pikrat, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform.

N-Bestimmung: $C_{23} H_{15} N_4 O_9 Cl$

Subst. 0,0876; 8,5 ccm N; 750 mm: 18°
gefunden: 11,3 % N
berechnet: 11,33 % N.

Auch aus dem Chloral-Anlagerungsprodukt ließ sich die Seitenkette nicht abspalten. Es scheint also dieser Weg, um zum 4-Chlorchinolin zu gelangen, nicht erfolgversprechend zu sein. Eine Möglichkeit ist noch die Kondensation von 4-Chlorchinaldin mit Formaldehyd. Nach König [24]) und Besthorn [25]) läßt sich hier die Seitenkette verhältnismäßig leicht abspalten. Doch verläuft die Anlagerung von Formaldehyd an 4-Chlorchinaldin in sehr schlechter Ausbeute, da sich die beiden Einwirkungsprodukte infolge ihrer verschiedenen spezif. Gewichte nicht miteinander vermischen.

Wird dieser Zustand durch kräftiges Rühren während der Kondensation behoben, so besteht die Möglichkeit, daß sich auch das 4-Chlorchinaldin, ähnlich dem 4-Methoxychinaldin [25]) mit Formaldehyd in guter Ausbeute kondensiert.

[24]) König B. 32/224.
[25]) Besthorn B. 34/1331.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Dürr, wurde am 3. Mai 1901 zu Fürth als Sohn des Kaufmanns Hans Dürr und seiner Ehefrau Sophie geb. Steinbauer geboren. Ich besuchte die Realschule in Fürth und nach Absolvierung die Kreisoberrealschule in Nürnberg, woselbst ich 1920 die Reifeprüfung ablegte. Im W.-Semester 1920/21 bezog ich die Universität Erlangen und widmete mich zuerst dem Studium der Naturwissenschaften. Seit S.-Semester 1921 studierte ich Chemie und bestand im Juli 1922 das anorganische und im Mai 1924 das organische Verbandsexamen und Schlußprüfung. Vorliegende Dissertation wurde Ende S.-Semester 1924 begonnen und gegen Ende S.-Semester 1926 beendet.